

[barcode]

(19) FEDERAL REPUBLIC

OF GERMANY



GERMAN

PATENT OFFICE

(12) Patent Specification

(10) DE 196 00 864 C 2

(51) Int. Cl.⁷:
C 22 C 9/00

(21) Application Number: 196 00 864.6-24

(22) Date Filed: 1/12/96

(43) Date Laid Open: 7/17/1997

(45) Date Grant Published: 2/10/2000

[right margin:] DE 196 00 864 C 2

Within 3 months after publication of the grant opposition can be raised

(71) Patent Holder:
Wieland Werke AG, 89079 Ulm, DE

(72) Inventor:
Bögel, Andreas, Dr. rer. Nat., 89264
Weißenhorn, DE; Bohsmann, Michael, Dr.
rer. Nat., 89081 Ulm, DE

(56) Documents Taken into Account in the
Evaluation of Patentability:
US 5,017,250
JP 63-1 26 628

(54) Use of a Copper-Chromium-Titanium-Silicon-
Magnesium Alloy

(57) Use of a copper-chromium-titanium-silicon-
magnesium alloy, consisting of 0.10% to 0.50%
chromium, 0.01% to 0.25% titanium, 0.01% to 0.10%
silicon, of 0.02% to 0.8% magnesium, the remainder
copper and various impurities, as material for electrical
and electronic components as well as for plug-in
connectors and resilient contacts which must have,
along with high strength and high electrical
conductivity up to 130° C, a stress relaxation of less
than 10% up to 130° C.

[See Figure 1 at back.]

[left margin:] DE 196 00 864 C 2

Description

The invention relates to the use of a copper-chromium-titanium-silicon-magnesium alloy as material for electrical and electronic components as well as for plug-in connectors and resilient contacts which must have, along with high strength and high electrical conductivity, a stress relaxation of less than 10% up to 130° C.

There is a great need for copper alloys for electrical application purposes. These alloys are, among other things, needed as materials for electronic components, in particular semiconductors (so-called lead frames) for transistors, integrated circuits or the like, for plug-in connectors, relays, electrical components such as, for example, fuse holders, contact springs, among others, and parts for automobile electronics.

Materials for said application purposes must have particular combinations of properties:

- a) the electrical and thermal conductivity should be as high as possible (approximately over 50% LACS),
- b) a high mechanical strength with simultaneously sufficient flexibility is required,
- c) moreover, a high resistance to softening is required,
- d) due to the increasing miniaturization, materials whose structure does not contain gross deposits or inclusions are required to an increasing extent,
- e) in particular for plug-in connectors and electrical components a good resistance to stress relaxation is required (concerning the term "stress relaxation" see in particular the paper "Stress Relaxation in Copper Alloys for Plug-in Connectors and Spring Elements" by A. Bögel in the journal "Metall," 48th Annual Edition, No. 11/94, Page 872 to 876, concerning measuring process see Figure 1).

For said application purposes, iron-nickel alloys or copper alloys such as, for example, CuFe2P (C 19400) or CuNi3SiMg (C 7025) as well as CuCrTiSi (C 18090), among others, have been used previously. Even in the case of said copper alloys the stress relaxation up to 130° C, the electrical conductivity, or in part also the homogeneity of the materials leave something to be desired.

Said requirements have previously been substantially fulfilled by a copper-chromium-titanium-silicon alloy consisting of 0.10% to 0.50% chromium, 0.01% to 0.25% titanium, 0.01% to 0.10% silicon, the remainder copper and various impurities according to US-PS 4,678,637. A very good profile of properties—high electrical conductivity with simultaneously high strength and good flexibility—could already be achieved there, but it has been shown that the resistance to relaxation is still too low at temperatures under 130° C.

The objective of the invention is to specify a copper alloy of said type which has significantly lower relaxation up to 130° C with simultaneously high electrical conductivity and strength.

The objective is realized according to the invention by the use of a copper alloy for the purpose stated in claim 1 which consists of 0.10% to 0.50% chromium, 0.01% to 0.25% titanium, 0.01% to 0.10% silicon, 0.02% to 0.8% magnesium, the remainder copper and various impurities (here the percentages relate to weight).

From JP-OS 63-125 628 a copper alloy with 0.05% to 1.0% chromium, 0.02% to 0.8% silicon is in fact known, which in addition can contain 0.01% to 1% titanium and magnesium but there is no indication there of the combination of strength, electrical conductivity, and resistance to stress relaxation required according to the invention.

The advantageous properties of the alloy used according to the invention are explained in more detail below with the aid of an embodiment example.

From Figure 2 (which shows the properties of a CuCrO, 3TiO, O6SiO, O3 alloy as a function of the amount of Mg used) it can be seen that the stress relaxation of a CuCrTiSi alloy first clearly drops off with increasing Mg content and at higher contents remains nearly constant while the electrical conductivity drops off continuously. Likewise it can be seen that the Mg content for achieving a significant effect on the relaxation must be at least approximately 0.02%.

Since the electrical conductivity drops off sharply with increasing Mg content, the alloy composition with more than 0.8% Mg does not appear suitable for said application purposes. The preferred Mg content in claims 2 and 3 is limited correspondingly. Additional preferentially used alloy compositions follow from claims 4 to 6.

The invention will be explained in more detail with the aid of the following embodiment example:

Table 1 shows the composition of three alloys used according to the invention (Nos. 1, 2, 3).

Table 1

Composition of the Samples (Data in wt%)

Sample Number	Cr	Mg	Ti	Si	Sn	Cu
1	0.36	0.11	0.07	0.03	-	Remainder
2	0.32	0.21	0.07	0.02	-	-
3	0.31	0.11	0.06	0.02	0.10	-

The three alloys were produced utilizing the customary steps: casting, preheating, heat-forming, cooling in air, repeated cold-rolling, and intermediate annealing.

In this process the casting blocks were heated to 900° C, hot-rolled, and cooled. An annealing treatment at 470° C for 1hour followed the cold-rolling to an intermediate thickness of 4.0 mm. After a final rolling to 0.34 mm the tensile strength, Brinell hardness BH, and the electrical conductivity were determined.

The properties of the samples are summarized in Table 2, together with the corresponding values for conductivity according to the state of the art.

The values for the stress relaxation were determined after 24 hours at 125° C with an applied stress of the Foder flexibility limit (according to DIN 50151).

Table 2

Electrical and Mechanical Properties and Relaxation after 24 Hours at 125° C

Sample Number	UNS Designation	Tensile Strength (N/mm ²)	Brinell Hardness BH	Electr. Conduct. (% IACS)	Relaxation (%)
1		540	162	70	2
2		540	171	60	< 2
3		520	171	70	5
CuFe2P	C 19400	480	128	65	15
CuFeSnP	C 19520	540	147	48	28
CuZn30	C 26000	575	160	26	28
CuNi9Sn2	C 72500	540	142	11	4
CuNi18Zn20	C 76400	560	152	6	10
CuCrTiSi	C 18090 7	530	152	75	10

It has been shown that the alloys used according to the invention have significantly lower stress relaxation values with equal or even greater strength and conductivity.

It has been shown that the alloys used according to the invention have significantly lower stress relaxation values at temperatures up to 130° C. Above this temperature they are equal to those of the known alloy CuCrO, 3TiO, O6SiO, O3. For additional illustration of this connection let reference be made to Figure 3 in which the effect of various alloy additives according to the invention on the relaxation behavior is represented, each as a comparison to CuCrO, 3TiO, O6SiO, O3. In case of simultaneous addition of several of these elements the individual effects are superimposed.

Furthermore, it is noteworthy that the electrical conductivity is not significantly affected by the additional alloy elements according to the invention, in fact an increase of the strength is achieved and the favorable properties for relaxation over 130° C as well as the resistance to softening and uniformity of structure are retained to their full extent as for C 18090.

Particularly noteworthy is the good flexibility of the alloy used according to the invention, which in particular must be required for plug-in connectors and connecting parts. In connection with the outstanding resistance to relaxation, the alloy used according to the invention offers significant advantages for said application purposes with respect to the known alloy C 18090 and the other alloys according to the state of the art.

Claims

1 Use of a copper alloy, consisting of 0.10% to 0.50% chromium, 0.01% to 0.25% titanium, 0.01% to 0.10% silicon, of 0.02% to 0.8% magnesium, the remainder copper and various

impurities, as material for electrical and electronic components as well as for plug-in connectors and resilient contacts which must have, along with high strength and high electrical conductivity [up to 130° C], a stress relaxation of less than 10% up to 130° C.

2. Use of a copper alloy according to claim 1 whose magnesium content is 0.05% to 0.6% for the purpose of claim 1.

3. Use of a copper alloy according to claim 1 or 2 whose magnesium content is 0.05% to 0.4% for the purpose of claim 1.

4. Use of a copper alloy according to one or more of the claims 1 to 3 which in addition contains 0.01 to 1% zinc for the purpose of claim 1.

5. Use of a copper alloy according to claim 4 in which the element zinc is replaced entirely or partially by the element indium for the purpose of claim 1.

6. Use of a copper alloy according to one or more of the claims 1 to 5 which in addition contains 0.05 to 2% zinc for the purpose of claim 1.

3 page(s) of drawings appended

DRAWINGS SHEET 1

Number: DE 196 00 864 C 2

Int. Cl.⁷: C 22 C 9/00

Date Published: February 10, 2000

[see source for figures]

Stress Relaxation

Measurement on the Band

Zero Effect

after 1 min.

Test disk

with radius R

Aging

to radius R

Sample =

leaf spring

Final state

with radius

DRAWINGS SHEET 2

Number: **DE 196 00 864 C 2**

Int. Cl.⁷: **C 22 C 9/00**

Date Published: February 10, 2000

[see source for figures]

el. Leitf. = El. conductivity

Mg-Gehalt (Masse-%) = Mg content (mass%)

El. Lfkt. = El. Conductivity funct.

DRAWINGS SHEET 3

Number: DE 196 00 864 C 2

Int. Cl.⁷: C 22 C 9/00

Date Published: February 10, 2000

[see source for figures]

Temperatur = Temperature



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 196 00 864 C 2

⑤① Int. Cl. 7:
C 22 C 9/00

⑲ Aktenzeichen: 196 00 864.6-24
⑳ Anmeldetag: 12. 1. 1996
㉑ Offenlegungstag: 17. 7. 1997
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 2. 2000

DE 196 00 864 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑰ Patentinhaber:
Wieland-Werke AG, 89079 Ulm, DE

⑱ Erfinder:
Bögel, Andreas, Dr.rer.nat., 89264 Weißenhorn, DE;
Bohsmann, Michael, Dr.rer.nat., 89081 Ulm, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

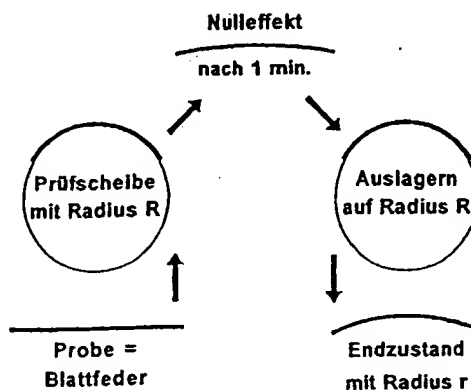
US 50 17 250
JP 63-1 25 628

⑤④ Verwendung einer Kupfer-Chrom-Titan-Silizium-Magnesium-Legierung

⑤⑦ Verwendung einer Kupfer-Legierung, bestehend aus
0,10 bis 0,50% Chrom; 0,01 bis 0,25% Titan; 0,01 bis 0,10%
Silizium; 0,02 bis 0,8% Magnesium; Rest Kupfer und übli-
chen Verunreinigungen, als Werkstoff für elektrische und
elektronische Bauteile sowie für Steckverbinder und fe-
dernde Kontakte, die neben hoher Festigkeit und hoher
elektrischer Leitfähigkeit bis 130°C eine Spannungsrela-
xation von weniger als 10% bis 130°C aufweisen müssen.

Spannungsrelaxation

Messung am Band



$$\text{Relaxation (\%)} = 100 \times R/r$$

DE 196 00 864 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Kupfer-Chrom-Titan-Silizium-Magnesium-Legierung als Werkstoff für elektrische und elektronische Bauteile sowie für Steckverbinder und federnde Kontakte, die neben hoher Festigkeit und hoher elektrischer Leitfähigkeit eine Spannungsrelaxation von weniger als 10% bis 130°C aufweisen müssen.

Es besteht ein großer Bedarf an Kupferlegierungen für elektrische Anwendungszwecke. Diese Legierungen werden u. a. benötigt als Werkstoffe für elektronische Bauteile, insbes. Halbleitertäger (sogenannte lead frames) für Transistoren, integrierte Schaltungen od. dgl., für Steckverbinder, Relais, elektrische Bauteile wie z. B. Sicherungshalter, Kontaktfedern o. ä. und Teile für die Autoelektrik.

Werkstoffe für die genannten Anwendungszwecke müssen besondere Eigenschaftskombinationen aufweisen:

- a) die elektrische und thermische Leitfähigkeit sollte möglichst hoch sein (etwa oberhalb 50% IACS);
- b) es wird eine hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitig ausreichender Biegebarkeit gefordert;
- c) es wird darüber hinaus eine hohe Erweichungsbeständigkeit gefordert;
- d) wegen der zunehmenden Miniaturisierung werden in zunehmendem Maße Werkstoffe gefordert, deren Gefüge keine groben Ausscheidungen oder Einschlüsse enthält;
- e) insbesondere für Steckverbinder und elektrische Bauteile ist eine gute Beständigkeit gegen Spannungsrelaxation erforderlich (zum Begriff der "Spannungsrelaxation" vgl. insbes. den Aufsatz "Spannungsrelaxation in Kupferlegierungen für Steckverbinder und Federelemente" von A. Bögel in der Zeitschrift "Metall", 48. Jahrgang, Nr. 11/94, S. 872 bis 876; zum Meßverfahren s. Fig. 1).

Für die genannten Anwendungsfälle werden bisher in großem Umfang u. a. Eisen-Nickel-Legierungen oder Kupferlegierungen, wie beispielsweise CuFe2P (C 19400) oder CuNi3Si1Mg (C 7025) sowie CuCrTiSi (C 18090) eingesetzt. Auch bei den genannten Kupferlegierungen lassen die Relaxationsbeständigkeit bis 130°C oder die elektrische Leitfähigkeit oder teilweise auch die Homogenität der Werkstoffe zu wünschen übrig.

Die genannten Forderungen sind bisher weitgehend von einer Kupfer-Chrom-Titan-Silizium-Legierung mit 0,10 bis 0,50% Chrom; 0,01 bis 0,25% Titan; 0,01 bis 0,10% Silizium; Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen nach der US-PS 4.678.637 erfüllt worden. Bereits dort konnte ein sehr gutes Eigenschaftsprofil – hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Festigkeit und guter Biegebarkeit – erzielt werden, jedoch zeigt sich, daß die Relaxationsbeständigkeit bei Temperaturen unter 130°C noch zu gering ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Kupferlegierung der genannten Art anzugeben, welche bedeutend geringere Relaxation bis 130°C bei gleichzeitig entsprechend hoher elektrischer Leitfähigkeit und Festigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung einer Kupferlegierung für den in Anspruch 1 genannten Zweck gelöst, die aus 0,10% bis 0,50% Chrom; 0,01 bis 0,25% Titan; 0,01 bis 0,10% Silizium; 0,02 bis 0,8% Magnesium; Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen besteht (die Prozentangaben beziehen sich dabei auf das Gewicht).

Aus der JP-OS 63-125.628 ist zwar eine Kupfer-Legierung mit 0,05 bis 1,0% Chrom, 0,02 bis 0,8% Silizium bekannt, die zusätzlich noch 0,01 bis 1% Titan und Magnesium enthalten kann, es findet sich dort jedoch kein Hinweis auf die erfindungsgemäß geforderte Kombination von Festigkeit, elektrischer Leitfähigkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrelaxation.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Legierung werden weiter unten anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Aus Fig. 2 (welche die Eigenschaften einer CuCrO, 3TiO, 06SiO, 03-Legierung in Abhängigkeit von der zugesetzten Mg-Menge zeigt) ist ersichtlich, daß die Spannungsrelaxation einer CuCrTiSi-Legierung mit zunehmendem Mg-Gehalt zunächst deutlich abnimmt und bei höheren Gehalten nahezu konstant bleibt, während die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich abnimmt. Ebenso ist ersichtlich, daß der Mg-Gehalt zur Erreichung eines signifikanten Effekts auf die Relaxation mindestens etwa 0,02% betragen muß.

Da die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Mg-Gehalt stark abnimmt, erscheint eine Legierungszusammensetzung mit mehr als 0,8% Mg für die genannten Anwendungszwecke nicht geeignet, entsprechend sind die bevorzugten Mg-Gehalte in den Ansprüchen 2 und 3 beschränkt. Weitere bevorzugt verwendete Legierungszusammensetzungen ergeben sich aus den Ansprüchen 4 bis 6.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung dreier erfindungsgemäß verwendeter Legierungen (Nr. 1, 2, 3).

Tabelle 1

Zusammensetzung der Proben (Angaben in Gew.-%)

Probenbezeichnung	Cr	Mg	Ti	Si	Sn	Cu
1	0,36	0,11	0,07	0,03	-	Rest
2	0,32	0,21	0,07	0,02	-	"
3	0,31	0,11	0,06	0,02	0,10	"

Die drei Legierungen wurden hergestellt unter Anwendung der üblichen Schritte: Gießen, Anwärmen, Warmumform-

men, Abkühlen an Luft, wiederholtes Kaltwalzen und Zwischenglühen.

Dabei wurden die Gußblöcke auf 900°C erwärmt, warmgewalzt und abgekühlt. Dem Kaltwalzen auf eine Zwischendicke von 4,0 mm folgte eine Glühbehandlung bei 470°C/1 h. Nach einer Schlußabwalzung an 0,34 mm wurden die Zugfestigkeit, Brinell-Härte HB und die elektrische Leitfähigkeit ermittelt.

Die Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt, zusammen mit den entsprechenden Werten für Legierungen nach dem Stand der Technik.

Die Werte für die Spannungsrelaxation wurden nach 24 h/125°C bei einer aufgetragenen Spannung in Höhe der Federbiegegrenze (nach DIN 50151) ermittelt.

Tabelle 2

Elektrische und mechanische Eigenschaften und Relaxation nach 24 h/125°C

Probenbezeichnung	UNS-Bezeichnung	Zugfestigkeit (N/mm ²)	Brinellhärte HB	elektr. Lfkt. (% IACS)	Relaxation (%)
1		540	162	70	2
2		540	171	60	< 2
3		520	171	70	5
CuFe2P	C 19400	480	128	65	15
CuFeSnP	C 19520	540	147	48	28
CuZn30	C 26000	575	160	26	28
CuNi9Sn2	C 72500	540	142	11	4
CuNi18Zn20	C 76400	560	152	6	10
CuCrTiSi	C 18090 ⁷	530	152	75	10

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäß verwendeten Legierungen bedeutend niedrigere Spannungsrelaxationswerte bei gleicher oder sogar höherer Festigkeit und Leitfähigkeit aufweisen.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäß verwendeten Legierungen bedeutend niedrigere Spannungsrelaxationswerte bei Temperaturen bis zu 130°C aufweisen. Oberhalb dieser Temperatur gleichen sie sich denen der bekannten Legierung CuCrO, 3TiO, O6SiO, O3 an. Zur weiteren Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sei auf Fig. 3 verwiesen, in der der Einfluß verschiedener erfindungsgemäßer Legierungszusätze auf das Relaxationsverhalten dargestellt ist, jeweils als Vergleich zu CuCrO, 3TiO, O6SiO, O3. Bei gleichzeitiger Zugabe mehrerer dieser Elemente überlagern sich die Einzeleffekte.

Bemerkenswerterweise zeigt sich weiterhin, daß durch die zusätzlichen erfindungsgemäßen Legierungselemente die elektrische Leitfähigkeit nicht wesentlich beeinflußt, sogar eine Steigerung der Festigkeit erreicht wird und die günstigen Eigenschaften bei Relaxation oberhalb 130°C sowie die Erweichungsbeständigkeit und Gleichmäßigkeit des Gefüges in vollem Umfang wie bei C 18090 erhalten bleiben.

Besonders erwähnenswert ist die gute Biegebarkeit der erfindungsgemäß verwendeten Legierung, die insbes. für Steckverbinder und Anschlußteile gefordert werden muß. In Verbindung mit der ausgezeichneten Relaxationsbeständigkeit bietet die erfindungsgemäß verwendete Legierung wesentliche Vorteile für die genannten Anwendungsgebiete gegenüber der bekannten Legierung C 18090 und den anderen Legierungen nach dem Stand der Technik.

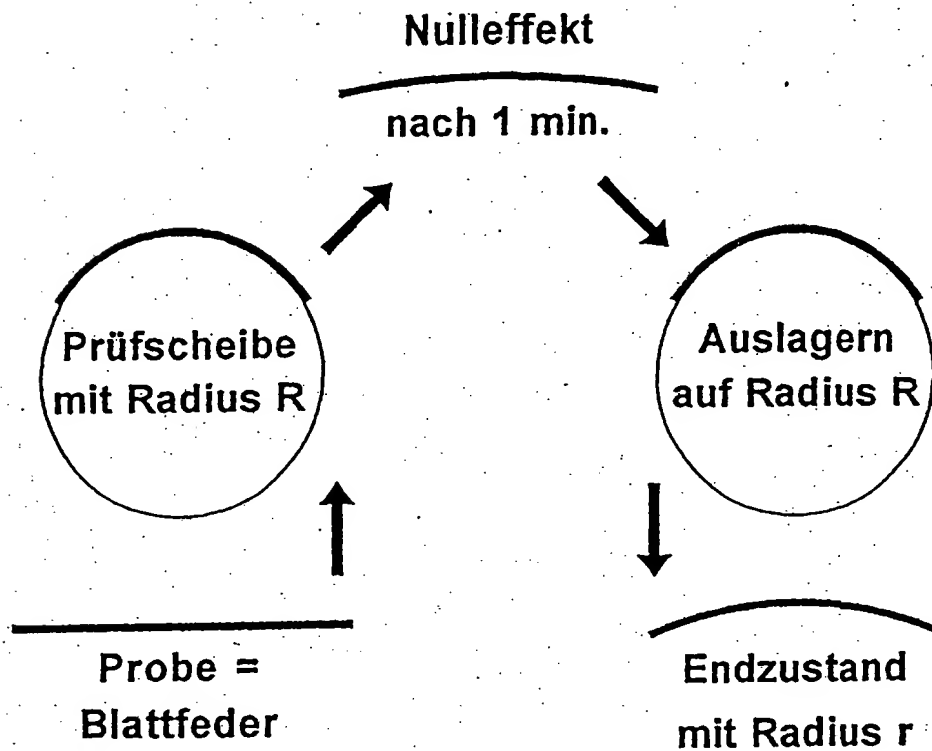
Patentansprüche

1. Verwendung einer Kupfer-Legierung, bestehend aus 0,10 bis 0,50% Chrom; 0,01 bis 0,25% Titan; 0,01 bis 0,10% Silizium; 0,02 bis 0,8% Magnesium; Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen, als Werkstoff für elektrische und elektronische Bauteile sowie für Steckverbinder und federnde Kontakte, die neben hoher Festigkeit und hoher elektrischer Leitfähigkeit [bis 130°C] eine Spannungsrelaxation von weniger als 10% bis 130°C aufweisen müssen.
2. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 1, deren Magnesium-Gehalt 0,05 bis 0,6% beträgt, für den Zweck nach Anspruch 1.
3. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, deren Magnesium-Gehalt 0,05 bis 0,4% beträgt, für den Zweck nach Anspruch 1.
4. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, die zusätzlich 0,01 bis 1% Zinn enthält, für den Zweck nach Anspruch 1.
5. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 4, bei der das Element Zinn ganz oder teilweise durch das Element Indium ersetzt ist, für den Zweck nach Anspruch 1.
6. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, die zusätzlich 0,05 bis 2% Zink enthält, für den Zweck nach Anspruch 1.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

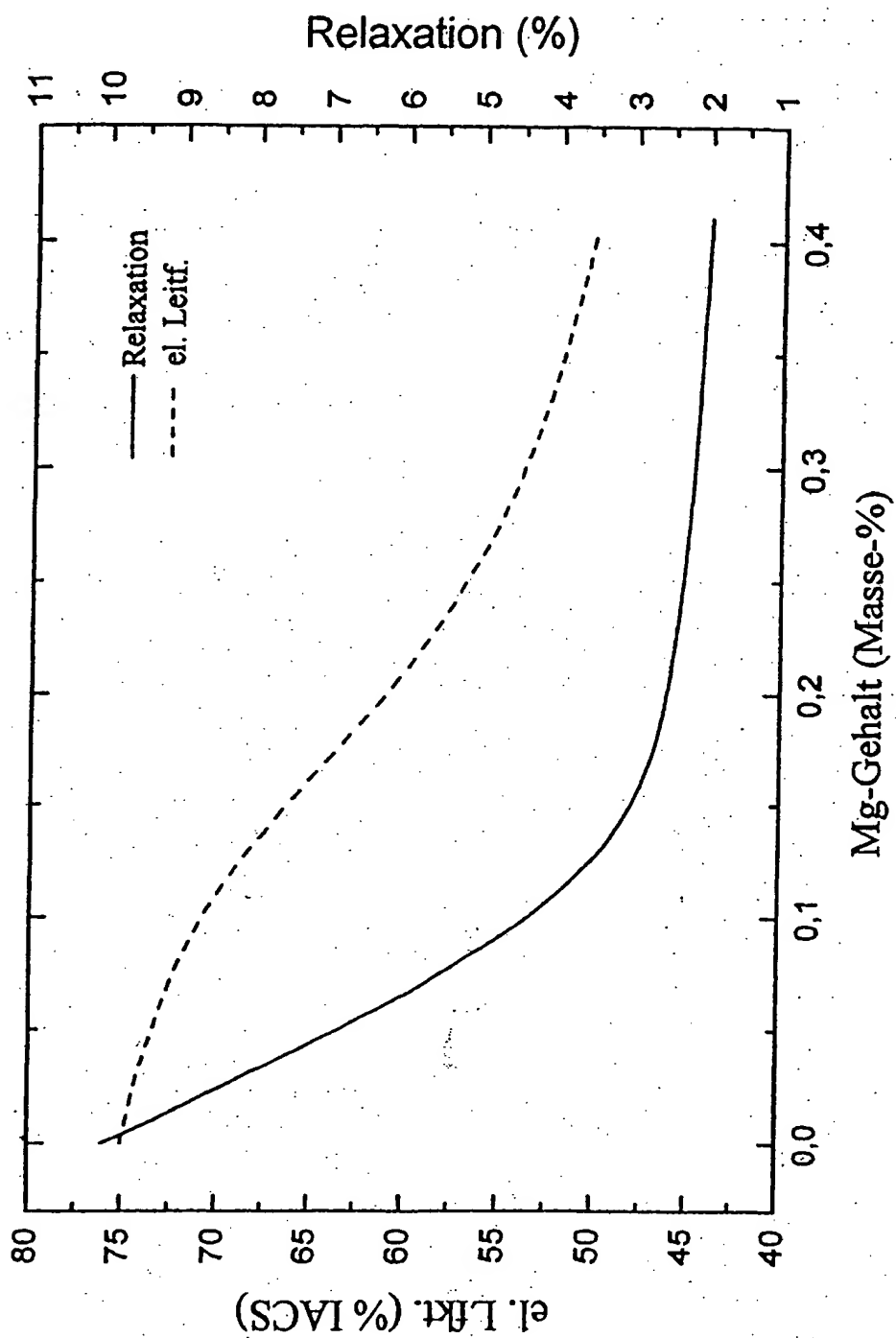
Spannungsrelaxation

Messung am Band



$$\text{Relaxation (\%)} = 100 \times R/r$$

Fig. 1



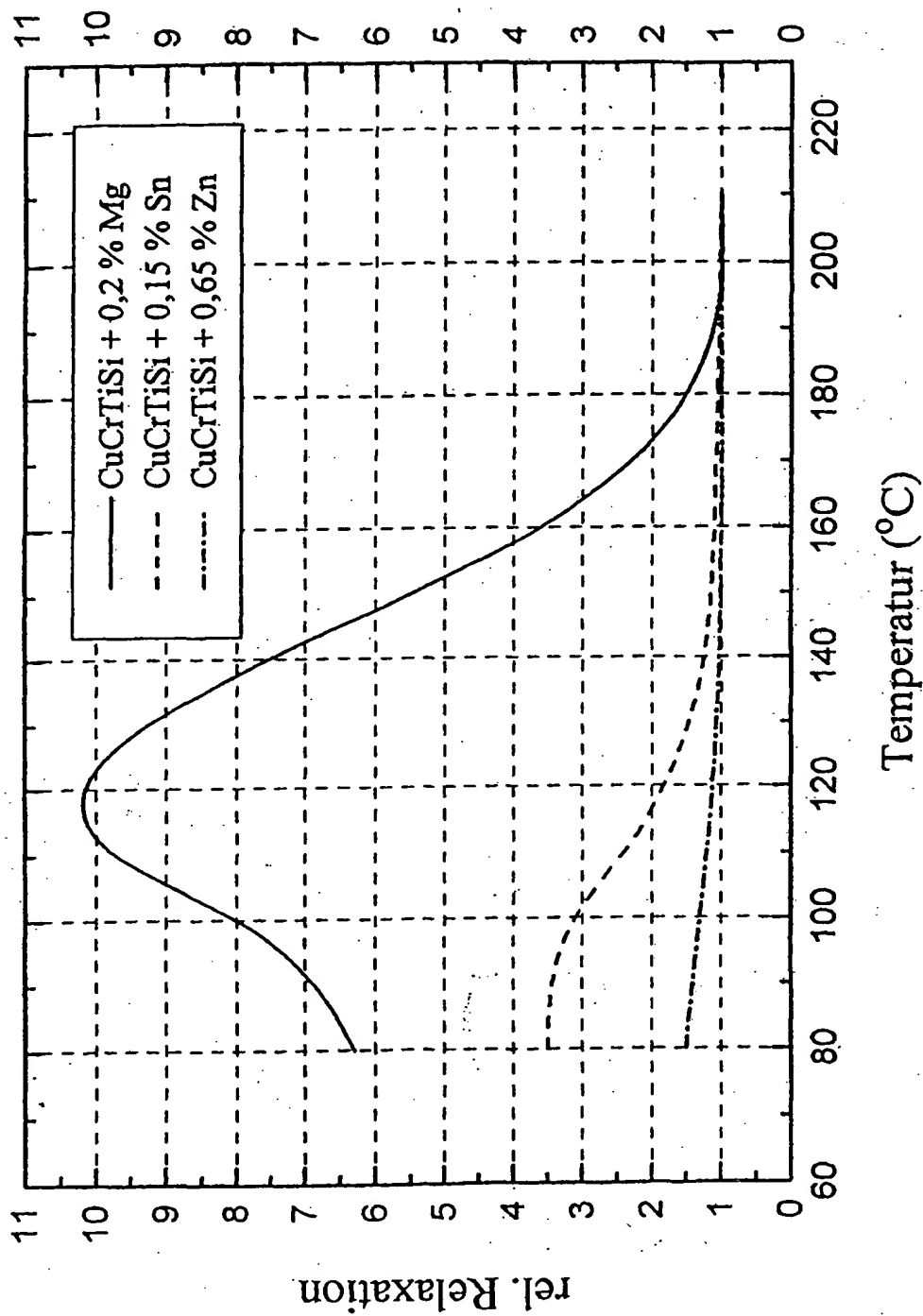


Fig. 3